

食品中殘留農藥檢驗方法－殺草劑巴拉刈之檢驗

Method of Test for Pesticide Residues in Foods - Test of Paraquat, a Herbicide

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於蔬果類、穀類、乾豆類、茶類、香辛植物及其他草本植物等食品中巴拉刈(paraquat)之檢驗。
2. 檢驗方法：檢體經萃取後，以液相層析串聯質譜儀(liquid chromatograph/tandem mass spectrometer, LC-MS/MS)分析之方法。
 - 2.1. 裝置：
 - 2.1.1. 液相層析串聯質譜儀：
 - 2.1.1.1. 離子源：電灑離子化(electrospray ionization, ESI)。
 - 2.1.1.2. 層析管：CAPCELL PAK ST，2.0 μm ，內徑2.0 mm \times 15 cm，或同級品。
 - 2.1.2. 粉碎機(Grinder)。
 - 2.1.3. 攪拌均質器(Blender)。
 - 2.1.4. 旋渦混合器(Vortex mixer)。
 - 2.1.5. 超音波振盪器(Ultrasonicator)：溫度控制可達80°C以上者。
 - 2.1.6. 高速分散裝置(High speed dispersing device)：SPEX SamplePrep 2010 GenoGrinder[®]，1000 rpm以上，或同級品。
 - 2.1.7. 離心機(Centrifuge)：可達5000 $\times g$ 以上，溫度控制可達15°C以下者。
 - 2.1.8. 氮氣蒸發裝置(Nitrogen evaporator)。
 - 2.2. 試藥：甲酸及醋酸銨均採用試藥級；甲醇及乙腈均採用液相層析級；去離子水(比電阻於25°C可達18 M Ω ·cm以上)；巴拉刈二氯鹽(paraquat dichloride)對照用標準品。
 - 2.3. 器具及材料：
 - 2.3.1. 離心管：50 mL，PP材質。
 - 2.3.2. 容量瓶：1 mL及10 mL，PP材質。
 - 2.3.3. 樣品瓶：1 mL及10 mL，PP材質。
 - 2.3.4. 濾膜：孔徑0.22 μm ，PTFE材質。
 - 2.4. 試劑之調製：
 - 2.4.1. 含0.5%甲酸之50%甲醇溶液：
取甲酸5 mL及去離子水495 mL，加甲醇使成1000 mL。
 - 2.4.2. 含1%甲酸之甲醇溶液：
取甲酸5 mL，加甲醇使成500 mL。
 - 2.5. 移動相溶液之調製：

2.5.1. 移動相溶液A：

取醋酸銨0.04 g，以去離子水溶解使成500 mL，加入甲酸0.5 mL混合均勻，以濾膜過濾，取濾液供作移動相溶液A。

2.5.2. 移動相溶液B：乙腈。

2.6. 標準溶液之配製：

取相當於含巴拉刈約10 mg之對照用標準品，精確稱定，以含1%甲酸之甲醇溶液溶解並定容至10 mL，作為標準原液，置入塑膠樣品瓶中，冷凍避光貯存。臨用時取適量標準原液，以含0.5%甲酸之50%甲醇溶液稀釋至1 µg/mL，供作標準溶液。

2.7. 檢液之調製：

2.7.1. I類(適用於新鮮之蔬果類、香辛植物及其他草本植物等水分含量高之檢體)：

將檢體均質，取約4 g，精確稱定，置於離心管中，加入去離子水6 mL，靜置10分鐘，再加入含1%甲酸之甲醇溶液10 mL，先以高速分散裝置於1000 rpm振盪5分鐘，再於80°C水浴中超音波振盪30分鐘，冷卻後，再以高速分散裝置於1000 rpm振盪1分鐘，於15°C，4500 ×g離心30分鐘。取上清液以濾膜過濾，供作檢液。

2.7.2. II類(適用於穀類及乾豆類等蠟、油脂及醣類含量高之檢體)：

將檢體均質，取約2 g，精確稱定，置於離心管中，加入去離子水10 mL，靜置10分鐘，再加入含1%甲酸之甲醇溶液10 mL，先以高速分散裝置於1000 rpm振盪5分鐘，再於80°C水浴中超音波振盪30分鐘，冷卻後，再以高速分散裝置於1000 rpm振盪1分鐘，於15°C，4500 ×g離心30分鐘。取上清液以濾膜過濾，供作檢液。

2.7.3. III類(適用於乾燥之茶類、蔬果類、香辛植物及其他草本植物等色素含量高之檢體)：

將檢體均質，取約1 g，精確稱定，置於離心管中，加入去離子水10 mL，靜置10分鐘，再加入含1%甲酸之甲醇溶液10 mL，先以高速分散裝置於1000 rpm振盪5分鐘，再於80°C水浴中超音波振盪30分鐘，冷卻後，再以高速分散裝置於1000 rpm振盪1分鐘，於15°C，4500 ×g離心30分鐘。取上清液以濾膜過濾，供作檢液。

2.8. 基質匹配檢量線製備：

取空白檢體，依2.7.節調製之上清液，分別量取1 mL，於45°C水浴中以氮氣吹至剛乾，分別加入標準溶液2~200 µL及適量含0.5%甲酸之50%甲醇溶液，使體積為1 mL，混合均勻，供作基質匹配檢量線溶液，依

下列條件進行分析。就巴拉刈之波峰面積，與對應之添加濃度，製作0.002~0.2 µg/mL之基質匹配檢量線。

液相層析串聯質譜分析測定條件^(註)：

層析管：CAPCELL PAK ST，內徑2.0 mm × 15 cm。

移動相溶液及流速：A液與B液以下列梯度分析

時間(min)	A (%)	B (%)
0.0 → 5.0	30 → 90	70 → 10
5.0 → 5.1	90 → 90	10 → 10
5.1 → 7.0	90 → 30	10 → 70
7.0 → 10.0	30 → 30	70 → 70

移動相流速：0.4 mL/min。

注入量：5 µL。

毛細管電壓(Capillary voltage)：3 kV。

離子化模式：ESI⁺。

離子源溫度(Ion source temperature)：150°C。

溶媒揮散溫度(Desolvation temperature)：500°C。

進樣錐氣體流速(Cone gas flow)：150 L/hr。

溶媒揮散流速(Desolvation flow)：1000 L/hr。

偵測模式：多重反應偵測(multiple reaction monitoring, MRM)。偵測離子對、進樣錐電壓(cone voltage)與碰撞能量(collision energy)如下表。

分析物		離子對	進樣錐電壓	碰撞能量
中文名	英文名	前驅離子(m/z) > 產物離子(m/z)	(V)	(eV)
巴拉刈	Paraquat	171 > 77*	40	35
		171 > 155	40	35

*定量離子對

註：上述測定條件分析不適時，可依所使用之儀器，設定適合之測定條件。

2.9. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及基質匹配檢量線溶液各5 µL，分別注入液相層析串聯質譜儀中，依2.8節條件進行分析。就檢液與基質匹配檢量線溶液所得波峰之滯留時間及多重反應偵測相對離子強度^(註)鑑別之，並依下列計算式求出檢體中巴拉刈之含量(ppm)：

$$\text{檢體中巴拉刈之含量(ppm)} = \frac{C \times V}{M}$$

C：由基質匹配檢量線求得檢液中巴拉刈之濃度(μg/mL)

V：檢體之水分、萃取檢體之去離子水及含1%甲酸之甲醇溶液之體積(20 mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

註：相對離子強度由定性離子與定量離子對之波峰面積比而得(≤ 100%)，容許範圍如下：

相對離子強度(%)	容許範圍(%)
> 50	± 20
> 20~50	± 25
> 10~20	± 30
≤ 10	± 50

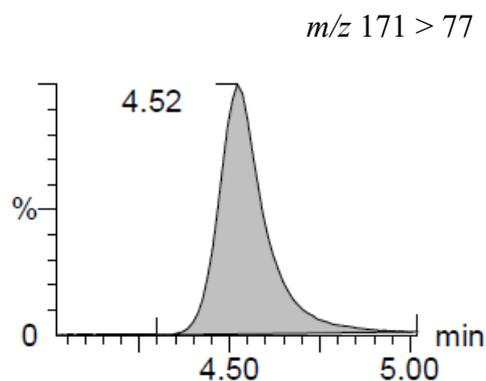
附註：1. 本檢驗方法之定量極限，於I類為0.01 ppm，於II類之米類為0.02 ppm，於II類(米類除外)為0.1 ppm，於III類為0.05 ppm。

2. 檢體中有影響檢驗結果之物質時，應自行探討。

參考文獻：

Anastassiades, M., Kolberg, D. I., Eichhorn, E., Wachtler, A. -K., Benkenstein, A., Zechmann, S., Mack, D., Wildgrube, C., Barth, A., Sigalov, I., Görlich, S., Dörk, D. and Cerchia, G. 2019. Quick method for the analysis of numerous highly polar pesticides in food involving extraction with acidified methanol and LC-MS/MS measurement. I. Food of plant origin (QuPPE-PO-Method)– Version 10.1. EURL-SRM.

參考層析圖譜



圖、以LC-MS/MS分析巴拉刈標準品之MRM圖譜